

**POLYMERIZATION CATALYST FOR POLYESTER, POLYESTER PRODUCED BY
USING THE SAME AND METHOD FOR PRODUCING POLYESTER****Publication number:** JP2002220446**Publication date:** 2002-08-09**Inventor:** NAKAJIMA TAKAHIRO; TSUKAMOTO KENICHI;
KUWATA MITSUHIRO; MORIYAMA NOBUO; GYOB
SHOICHI**Applicant:** TOYO BOSEKI**Classification:**- **International:** C08G63/84; C08G63/00; (IPC1-7): C08G63/84- **european:****Application number:** JP20010294522 20010926**Priority number(s):** JP20010294522 20010926; JP20000354810 20001121**Report a data error here****Abstract of JP2002220446**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymerization catalyst for a polyester, which comprises a main component other than an antimony or germanium compound, and is excellent in catalytic activity giving a polyester excellent in thermal stability, thermal oxidation stability and hydrolysis resistance and to provide the polyester excellent in thermal stability, thermal oxidation stability and hydrolysis resistance. **SOLUTION:** At least one compound selected from aluminum salts of a phosphorus compound having a specific structure is specified as the polymerization catalyst for the polyester and the polyester is polymerized by using the same.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-220446

(P2002-220446A)

(43) 公開日 平成14年8月9日 (2002.8.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 08 G 63/84

C 08 G 63/84

4 J 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 7 O.L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-294522(P2001-294522)

(22) 出願日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(31) 優先権主張番号 特願2000-354810(P2000-354810)

(32) 優先日 平成12年11月21日 (2000.11.21)

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 中嶋 孝宏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 塚本 健一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 桑田 光啓

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

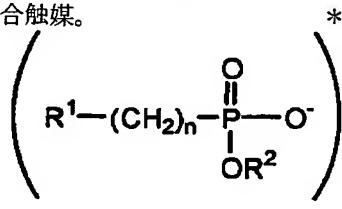
【課題】 アンチモン化合物又はゲルマニウム化合物以外の成分を主成分とし、触媒活性に優れ、熱安定性、熱酸化安定性、耐加水分解性に優れたポリエステルを与えるポリエステル重合触媒を提供する。また、熱安定性、熱酸化安定性、耐加水分解性に優れたポリエステルを提供する。

【解決手段】 特定の構造を有するリン化合物のアルミニウム塩から選ばれる少なくとも1種をポリエステル重合触媒とする。また、特定の構造を有するリン化合物のアルミニウム塩から選ばれる少なくとも1種を使用し、ポリエステルを重合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリエステル重合触媒であって、リン化合物のアルミニウム塩から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒。

【請求項2】リン化合物のアルミニウム塩が、ホスホン酸系化合物のアルミニウム塩からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル重合触媒。



(式(1)中、R¹は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R²は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R³は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数、mは0または1以上の整数を表し、1+mは3である。nは1以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項6】請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル重合触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項7】上記一般式(1)で表される化合物から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、ゲルマニウム、アンチモン化合物を触媒主成分として用いない新規のポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステル、並びにポリエステルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略す)は、機械的特性および化学的特性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

【0003】PETは、工業的にはテレフタル酸もしくは

* 【請求項3】リン化合物のアルミニウム塩が、芳香環構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

【請求項4】リン化合物のアルミニウム塩が、下記一般式(1)で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項1に記載のポリエステル重合触媒。

【化1】



テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。

【0004】重縮合時に用いられる触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、PETに黒ずみや異物が発生するという問題点を有している。このような経緯で、アンチモンを含まないか極少量のみ含むポリエステルが望まれている。

【0005】重縮合触媒として、三酸化アンチモンを用いて、かつPETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局アンチモンを含まないポリエステルという目的は達成できない。

【0006】三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒の検討も行われている。特に、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物がすでに提案されているが、これを用いて製造されたPETは著しく着色すること、ならびに熱分解を容易に起こすという問題がある。

【0007】このような、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、例えば、特開昭55-116722号では、テトラアルコキシチタネートをコバルト塩およびカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。また、特開平8-73581号によると、重縮合触媒としてテトラアルコキシチタネートをコバルト化合物と同時に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの提

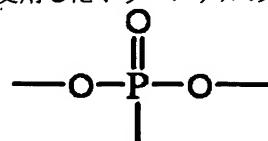
案では、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときのPETの着色は低減されるものの、一方PETの熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

【0008】三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒でかつ、テトラアルコキシチタネートを用いたときのような問題点を克服する重縮合触媒としては、ゲルマニウム化合物が実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという問題点を有している。

【0009】アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られている。アルミニウム化合物の中でも、アルミニウムのキレート化合物は他のアルミニウム化合物に比べて重縮合触媒として高い触媒活性を有することが報告されているが、上述のアンチモン化合物やチタン化合物と比べると十分な触媒活性を有しているとは言えず、しかもアルミニウム化合物を触媒として用いて長時間を要して重合したポリエステルは熱安定性等に劣るという問題点があった。

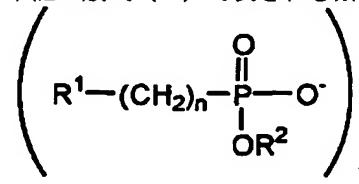
【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去することなしに、溶融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性にすぐれたポリエステルを与えるポリエステル重合触媒を提供する。本発明はまた、前記触媒を使用した、フィルム、ボトル等の中空成形品、繊維等の溶融成形を行なう際の熱安定性が改善されており、バージンの樹脂を使用してもまた成形時に発生する屑を再利用しても品位に優れた製品が得られるポリエステル、並びに前記ポリエステル重合触媒を使用したポリエステルの製*



【0017】上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0018】本発明の重合触媒を構成するリン化合物のアルミニウム塩としては、下記一般式(1)で表される※



*造方法を提供することにある。

【0011】また、本発明の別の目的は、耐熱老化性および耐加水分解性に優れたポリエステルを与えるポリエステル重合触媒、耐熱老化性および耐加水分解性に優れたポリエステル並びに前記ポリエステル重合触媒を使用したポリエステルの製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣るが、特定のアルミニウム化合物を使用することで触媒活性に優れ、熱安定性、熱酸化安定性、耐加水分解性に優れたポリエステルを得ることができる事を見出した。

【0013】即ち本発明は、ポリエステル重合触媒であって、リン化合物のアルミニウム塩から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステル、並びにポリエステルの製造方法を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の重合触媒を構成するリン化合物のアルミニウム塩とは、アルミニウム部を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物のアルミニウム塩を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物のアルミニウム塩としては、モノアルミニウム塩、ジアルミニウム塩、トリアルミニウム塩などが含まれる。

【0015】本発明で言うホスホン酸系化合物とは、下記式(2)で表される構造を有する化合物のことを言う。

【0016】

【化2】

(2)

※化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0019】

【化3】



【0020】(式(1)中、R¹は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアル

コキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R²は、水素、炭素数1～50の炭化水

素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～5の炭化水素基を表す。R³は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。1は1以上の整数、mは0または1以上の整数を表し、1+mは3である。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシキロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0021】上記のR¹としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記のR²としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、-CH₂CH₂OHで表される基などが挙げられる。上記のR³O⁻としては例えば、水酸化物イオン、アルコライトイオン、エチレングリコラートイオン、アセテートトイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。本発明のリン化合物のアルミニウム塩としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、(1-ナフチル)メチルホスホン酸のアルミニウム塩、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸のアルミニウム塩、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、2-メチルベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-クロロベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、4-アミノベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、フェニルホスホン酸エチルのアルミニウム塩などが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩がとくに好ましい。

【0022】この様なリン化合物のアルミニウム塩を使用する事により、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をする事無しに、溶融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性に優れ、更に熱酸化安定性や耐加水分解性にも優れたポリエステルを与えるポリエステル重合触媒が得られる。

【0023】本発明のリン化合物のアルミニウム塩を使用する事により、ポリエステル重合触媒中のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を発揮する触媒が得られる。

【0024】本発明のリン化合物のアルミニウム塩の使用量としては、得られるポリエステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.0001～0.1モル%が好ましく、0.005～0.05モル%であることがさら

に好ましい。リン化合物のアルミニウム塩の添加量が0.0001モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、0.1モル%を超えて添加すると得られるポリエステルの熱安定性や熱酸化安定性の低下、異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。この様にアルミニウム成分としての添加量が少なくて本発明の重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。その結果熱安定性や熱酸化安定性が優れ、異物や着色が低減される。

【0025】本発明によれば、熱安定性の低下、異物発生等の問題を起こさず、しかもアルミニウム成分としての添加量が少量でも十分な触媒効果を有する重合触媒が得られ、この重合触媒を使用する事によりポリエステルフィルム、ポトル等の中空成形品、繊維やエンジニアリングプラスチック等の溶融成形時の熱安定性が改善される。

【0026】本発明のポリエステル重合触媒は、活性パラメーター(AP)が下記式(1)を満たし、このポリエステル重合触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレート(PET)が、熱安定性パラメーター(TS)は下記式(2)を、熱酸化安定性パラメーター(TOS)は下記式(3)を、また耐加水分解性パラメーター(HS)は下記式(4)を満たすことが望ましい。

【0027】(1) AP (min) < 2T (min)
(上記式中、活性パラメータAPは所定量の触媒を用いて275℃、13.3Pa (0.1Torr) の減圧度で固有粘度(IV)が0.65d1/gのポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%添加する。)

なお、本発明において比較の為に使用する三酸化アンチモンは、純度99%以上の三酸化アンチモンを使用する。例えば、ALDRICH製のAntimony (III) oxide、純度99.999%を使用する。

【0028】(2) TS < 0.30
(上記式中、TSは溶融重合した固有粘度(IV)が約0.65d1/gのポリエチレンテレフタレート(PET)レジンチップ1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融状態に維持した後のIVを測定し、下記計算式を用いて求められる。

$$TS = 0.245 \{ [IV]_n^{-1.47} - [IV]_{n-1.47} \}$$

[IV]_n および [IV]_{n-1.47} はそれぞれ上記溶融試験前と溶融試験後のIV (d1/g) を指す。)

【0029】なお、非流通窒素雰囲気とは、流通しない窒素雰囲気を意味し、例えば、レジンチップを入れたガラス試験管を真空ラインに接続し、減圧と窒素封入を5

回以上繰り返した後に100 Torrとなるように窒素を封入して封管した状態である。

【0030】(3) TOS<0.10

(上記式中、TOSは溶融重合したIVが約0.65d_{1/g}のPETレジンチップを冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末にしそれを130℃で12時間真空乾燥したもの0.3gをガラス試験管に入れ70℃で12時間真空乾燥した後、シリカゲルで乾燥した空気下で230℃、15分間加熱した後のIVを測定し、下記計算式を用いて求められる。

$$TOS = 0.245 \{ [IV]_n^{-1.47} - [IV]_i \}$$

[IV]_i および [IV]_n はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV(d_{1/g})を指す。)

【0031】なお、シリカゲルで乾燥した空気下で加熱する方法としては、例えば、シリカゲルを入れた乾燥管をガラス試験管上部につけて乾燥した空気下で加熱する方法が使用できる。

【0032】(4) HS<0.10

(HSは溶融重合して得られる固有粘度が約0.65d_{1/g} (試験前; [IV]_i) のPETのチップを冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末にしそれを130℃で12時間真空乾燥したもの1gを純水100mLと共にビーカーに入れ、密閉系にして130℃に加熱、加圧した条件下に6時間攪拌した後の固有粘度 ([IV]_n) を測定し、次式により計算される数値である。

$$HS = 0.245 \{ [IV]_n^{-1.47} - [IV]_i \}$$

【0033】なお、HSの測定に使用するビーカーは、酸やアルカリの溶出のないものを使用する。具体的にはステンレスビーカー、石英ビーカーの使用が好ましい。

【0034】かかる構成により、触媒を失活もしくは除去することなしに溶融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性に優れ、かつ熱酸化安定性に優れ、さらには耐加水分解性に優れたポリエステルを与える、触媒活性に優れ、従ってポリエステルの生産性が高い、ポリエステル重合触媒、ならびに該触媒を用いて重合したポリエステルが得られるため好ましい。

【0035】APは1.5T以下であることがより好ましく、1.3T以下であることがさらに好ましく、1.0T以下であることが特に好ましい。TSは0.25以下であることがより好ましく、0.20以下であることが特に好ましい。TOSは0.09以下であることがより好ましく、0.08以下であることが特に好ましい。また、HSは0.09以下であることがより好ましく、0.085以下であることが特に好ましい。

【0036】APの測定方法は、具体的には以下の通りである。

1) (BHET製造工程) テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを使用し、エステル化率が95

%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)及びオリゴマーの混合物(以下、BHET混合物という)を製造する。

2) (触媒添加工程) 上記のBHET混合物に所定量の触媒を添加し、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌し、次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつオリゴマーの混合物の反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとする。

3) (重縮合工程) 275℃、13.3Pa(0.1Torr)で重縮合反応を行い、ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65d_{1/g}に到達するまで重合する。

4) 重縮合工程に要した重合時間をAP(min)とする。

【0037】これらは、バッチ式の反応装置を用いて行う。

【0038】なお、BHET混合物の製造は、公知の方法で行われる。例えば、テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを攪拌機付きのバッチ式オートクレーブに仕込み、0.25MPaの加圧下に245℃にて水を系外に留去しつつエステル化反応を行うことにより製造される。

【0039】なお「所定量の触媒」とは、触媒の活性に応じて変量して使用される触媒量を意味し、活性の高い触媒では少量であり、活性の低い触媒ではその量は多くなる。触媒の使用量は、テレフタル酸のモル数に対してアルミニウム成分として最大0.1モル%である。これ以上多く添加するとポリエステル中の残存量が多く、実用的な触媒ではなくなる。

【0040】上述のTS、TOS、HSを測定するためには使用するPETレジンチップは、上記1)～3)の工程を経た後、溶融状態からの急冷によって作製されたものを使用する。これらの測定に用いるレジンチップの形状としては、例えば、長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジンチップを使用する。

【0041】本発明においてリン化合物のアルミニウム塩に加えて少量のアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも1種を第2金属含有成分として共存させることが好ましい態様である。

かかる第2金属含有成分を触媒系に共存させることは、ジエチレングリコールの生成を抑制する効果に加えて触媒活性を高め、従って反応速度をより高めた触媒成分が得られ、生産性向上に有効である。これらアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、アルカリ金属ないしその化合物の使用がより好ましい。アルカリ金属ないしその化合物を使用する場合、特にLi、Na、Kの使用が好ましい。

【0042】アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物

としては、例えば、これらの金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔥酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

【0043】これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物のうち、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いる場合は、これらはエチレングリコール等のジオールもしくはアルコール等の有機溶剤に溶解しにくい傾向がある為、水溶液で重合系に添加しなければならず重合工程上問題となる場合がある。さらに、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いた場合、重合時にポリエステルが加水分解等の副反応を受けやすくなるとともに、重合したポリエステルは着色しやすくなる傾向があり、耐加水分解性も低下する傾向がある。従って、本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物として好適なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、不飽和脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、無機酸塩、有機硫酸塩、アルコキサイド、キレート化合物、酸化物である。これらの中でもさらに、取り扱い易さや入手のし易さ等の観点から、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、酢酸塩がとくに好ましい。

【0044】アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物を添加する場合、その使用量M(モル%)は、ポリエステルを構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 1×10^{-6} 以上0.1モル%未満であることが好ましく、より好ましくは 5×10^{-6} ～0.05モル%であり、さらに好ましくは 1×10^{-5} ～0.03モル%であり、特に好ましくは、 1×10^{-5} ～0.01モル%である。アルカリ金属、アルカリ土類金属の添加量が少量であるため、熱安定性低下、異物の発生、着色等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物の使用量Mが0.1モル%以上になると熱安定性や耐加水分解性の低下、異物の発生や着色の増加が製品加工上問題となる場合が発生する。Mが 1×10^{-6} 未満では、添加してもその効果が明確ではない。

【0045】本発明のポリエステル重合触媒には、さらに、コバルト化合物をコバルト原子としてポリエステルに対して10 ppm未満の量で添加する事が好ましい様である。より好ましくは5 ppm未満で、さらに好ましくは3 ppm以下である。

【0046】コバルト化合物はそれ自身ある程度の重合活性を有していることは知られているが、十分な触媒効果を発揮する程度に添加すると熱安定性が低下する。本発明によれば得られるポリエステルは熱安定性が良好であるが、コバルト化合物を上記の様な少量で、触媒効果が明確でないような添加量にて添加することにより、得られるポリエステルの着色をさらに効果的に消去できる。なお、本発明におけるコバルト化合物は、着色の消去が目的であり、添加時期は重合のどの段階であっても良く、重合反応終了後であってもかまわない。

【0047】コバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には例えば、酢酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルトおよびそれらの水和物等が挙げられる。その中でも特に酢酸コバルト四水塩が好ましい。

【0048】本発明によるポリエステルの製造は、触媒として本発明のポリエステル重合触媒を用いる点以外は従来公知の工程を備えた方法で行うことができる。例えば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0049】本発明の触媒は、重合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。例えば、テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応による重合は、通常チタン化合物や亜鉛化合物などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒に代えて、もしくはこれらの触媒に共存させて本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の触媒は、溶融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有しており、いずれの方法によってもポリエステルを製造することが可能である。

【0050】本発明の重合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。例えばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階あるいは重縮合反応の開始直前あるいは重縮合反応途中の任意の段階で反応系への添加することができるが、これらのうち重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

【0051】本発明の重縮合触媒の添加方法は、粉末状もしくはニート状での添加であってもよいし、エチレン

グリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。また、本発明のリン化合物のアルミニウム塩と他の成分、例えばアルカリ金属化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、リン化合物のアルミニウム塩と他の成分、例えばアルカリ金属化合物と同じ添加時期に重合系に添加しても良いし、それぞれを異なる添加時期に添加してもよい。また、触媒の全量を一度に添加しても、複数回に分けて添加してもよい。

【0052】本発明の重合触媒は、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、スズ化合物等の他の重合触媒を、これらの成分の添加が前述の様なポリエステルの特性、加工性、色調等製品に問題が生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有利であり、好みしい。

【0053】ただし、アンチモン化合物としては重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加することが好みしい。より好みしくは30ppm以下の量で添加することである。アンチモンの添加量を50ppmより多くすると、金属アンチモンの析出が起り、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好みしくない。

【0054】チタン化合物としては重合して得られるポリマーに対して10ppm以下の範囲で添加することが好みしい。より好みしくは5ppm以下、さらに好みしくは2ppm以下の量で添加することである。チタンの添加量を10ppmより多くすると得られるレジンの熱安定性が著しく低下する。

【0055】ゲルマニウム化合物としては重合して得られるポリエステル中にゲルマニウム原子として20ppm以下の量で添加することが好みしい。より好みしくは10ppm以下の量で添加することである。ゲルマニウムの添加量を20ppmより多くするとコスト的に不利となるため好みしくない。

【0056】本発明の重合触媒を用いてポリエステルを重合する際には、アンチモン化合物、チタン化合物マニウム化合物、スズ化合物を1種又は2種以上使用できる。

【0057】本発明で用いられるアンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物およびスズ化合物は特に限定はない。

【0058】具体的には、アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好みしい。

【0059】また、チタン化合物としてはテトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタ

ネート、テトラ-*n*-エチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネート、蔴酸チタン酸リチウム、蔴酸チタン酸カリウム、蔴酸チタン酸アンモニウム、酸化チタン、チタンとケイ素やジルコニウムやアルカリ金属やアルカリ土類金属などの複合酸化物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステル、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸とリン化合物からなる反応生成物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルと少なくとも2個のヒドロキシル基を有する多価アルコール、2-ヒドロキシカルボン酸および塩基からなる反応生成物などが挙げられ、このうちチタンとケイ素の複合酸化物、チタンとマグネシウムの複合酸化物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸とリン化合物からなる反応生成物が好みしい。

【0060】そしてゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好みしい。二酸化ゲルマニウムとしては結晶性のものと非晶性のものの両方が使用できる。

【0061】また、スズ化合物としては、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、モノブチルヒドロキシスズオキサイド、トリイソブチルスズアデテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイド、ジブチルヒドロキシスズオキサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸などが挙げられ、特にモノブチルヒドロキシスズオキサイドの使用が好みしい。

【0062】本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものという。

【0063】ジカルボン酸としては、蔴酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタジカルボン酸、1,3-シクロペンタジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらの

エステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-（アルカリ金属）スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス（フェノキシ）エタン-*p, p'*-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0064】これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2, 6-ナフタレンジカルボン酸が、得られるポリエステルの物性等の点で好ましく、必要に応じて他のジカルボン酸を構成成分とする。

【0065】これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0066】グリコールとしてはエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレンジグリコール、ポリテトラメチレンジグリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシフェニル）スルホン、ビス（ p -ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（ p -ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（ p -ヒドロキシフェニル）メタン、1, 2-ビス（ p -ヒドロキシフェニル）エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられる。

【0067】これらのグリコールのうちエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。

【0068】これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0069】ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、 p -ヒドロキシ安息香酸、 p -（2-ヒドロキシエトキシ）安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0070】環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0071】多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0072】本発明で用いられるポリエステルは主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。

【0073】主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。

【0074】主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

【0075】本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0076】本発明で用いられるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、1、2-ブチレングリコール、1、3-ブチレングリコール、2、3-ブチレングリコール、1、4-ブチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1、6-ヘキサンジオール、1、2-シクロヘキサンジオール、1、3-シクロヘキサンジオール、1、4-シクロヘキサンジオール、1、2-シクロヘキサンジメタノール、1、3-シクロヘキサンジメタノール、1、4-シクロヘキサンジメタノール、1、4-シクロヘキサンジエタノール、1、10-デカメチレングリコール、1、12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。

【0077】本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリブロピレンナフタレートおよびこれらの共重合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートおよびこの共重合体が特に好ましい。

【0078】また、本発明のポリエステルには公知のリン化合物を共重合成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば(2-カルボキシルエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシエチル)フェニルホスフィン酸、9,10-ジヒドロ-10-オキサー(2,3-カルボキシプロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性等を向上させることができるとある。

【0079】本発明のポリエステルの構成成分として、ポリエステルを繊維として使用した場合の染色性改善のために、スルホン酸アルカリ金属塩基を有するポリカルボン酸を共重合成分とすることは好ましい態様である。

【0080】共重合モノマーとして用いる金属スルホネート基含有化合物としては、特に限定されるものではないが、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、5-リチウムスルホイソフタル酸、2-リチウムスルホテレフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、またはそれらの低級アルキルエステル誘導体などが挙げられる。本発明では特に5-ナトリウムスルホイソフタル酸またはそのエスチル形成性誘導体の使用が好ましい。

【0081】金属スルホネート基含有化合物の共重合量はポリエステルを構成する酸性分に対して、0.3~10.0モル%が好ましく、より好ましくは0.80~5.0モル%である。共重合量が少なすぎると塩基性染料可染性に劣

り、多すぎると繊維とした場合、製糸性に劣るだけでなく、増粘現象により繊維として十分な強度が得られなくなる。また、金属スルホネート含有化合物を2.0モル%以上共重合すると、得られた改質ポリエステル繊維に常圧可染性を付与することも可能である。また適切な易染化モノマーを選択することで金属スルホネート基含有化合物の使用量を適宜減少させることは可能である。易染化モノマーとしては特に限定はしないが、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールに代表される長鎖グリコール化合物やアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸に代表される脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

【0082】本発明の方法に従ってポリエステル重合をした後に、このポリエステルから触媒を除去するか、またはリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、ポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

【0083】本発明のポリエステル中には、有機系、無機系、および有機金属系のトナー、並びに蛍光増白剤などを含むことができ、これらを1種もしくは2種以上含有することによって、ポリエステルの黄み等の着色をさらに優れたレベルにまで抑えることができる。また他の任意の重合体や制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消し剤、蛍光増白剤、安定剤、酸化防止剤、その他の添加剤が含有されてもよい。酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系などの酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、イオウ系、アミン系などの安定剤が使用可能である。

【0084】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例において用いた評価方法を以下に説明する。

【0085】(1) 固有粘度 (IV)

ポリエステルを、フェノール / 1,1,2,2-テトラクロロエタンの6 / 4 混合溶媒(重量比)混合溶媒を使用して溶解し、温度30°Cで測定した。

【0086】(2) 酸価

40 ポリエステル0.1gをベンジルアルコール10mlに加熱溶解した後、0.1NのNaOHのメタノール/ベンジルアルコール=1/9の溶液を使用して滴定して求めた。

【0087】(3) 示差走査熱量分析 (DSC)

TAインスツルメンツ社製DSC 2920を用いて測定した。ポリエステル10.0mgをアルミパンに入れ、50°C/分の昇温速度で280°Cまで加熱し、280°Cに達してから1分間保持した後即座に、液体窒素中でクエンチした。その後、室温から20°C/分の昇温速度で300°Cまで昇温し、昇温時結晶化温度Tc1ならびに融点T

mを求めた。300°Cに達してから2分間保持した後に、10°C/分で降温し、降温時結晶化温度Tc2を求めた。Tc1, Tm, Tc2はそれぞれのピークの極大部分の温度とした。

【0088】(4) 色相

溶融重合で所定の攪拌トルクに到達した時点でのオートクレーブに窒素を導入し常圧に戻し重縮合反応を停止した。その後、微加圧下ポリマーを冷水にストランド状に吐出して急冷し、その後約20秒間冷水中で保持した後カッティングして長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジンチップを得た。このようにして得られたレジンチップを、約一昼夜室温にて濾紙の上で風乾した後、カラー測定に使用した。カラー測定は、溶融重合して得られたIVが約0.65dl/gのPETレジンチップを用い、色差計(東京電色(株)製MODEL TC-1500MC-88)を使用して、ハンターのL値、a値、b値として測定した。

【0089】(5) 熱安定性パラメータ(TS)

溶融重合したIVが約0.65dl/g(溶融試験前；[IV]i)のPETレジンチップ1gを内径約14mmのガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、真空ラインにセットし減圧と窒素封入を5回以上繰り返した後100mmHgの窒素を封入して封管し、300°Cの塩バスに浸漬して2時間溶融状態に維持した後、サンプルを取り出して冷凍粉碎して真空乾燥し、IV(溶融試験後；IVn)を測定し、下記計算式を用いて求めた。式は、既報(上山ら：日本ゴム協会誌第63巻第8号497頁1990年)から引用した。TS = 0.245 { [IV]n^{-1.47} - [IV]i^{-1.47} }

【0090】(6) 热酸化安定性パラメータ(TOS)

溶融重合したIVが約0.65dl/gのPETレジンチップを冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末にしそれを130°Cで12時間真空乾燥したもの300mgを内径約8mm、長さ約140mmのガラス試験管に入れ70°Cで12時間真空乾燥した後、シリカゲルを入れた乾燥管を試験管上部につけて乾燥した空気下で、230°Cの塩バスに浸漬して15分間加熱した後のIVを測定し、上記したTSと同じ下記計算式を用いて求めた。ただし、[IV]iおよび[IV]nはそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV(dl/g)を指す。冷凍粉碎は、フリーザーミル(米国スペックス社製6750型)を用いて行った。専用セルに約2gのレジンチップと専用のインパクターを入れた後、セルを装置にセットし液体窒素を装置に充填して約10分間保持し、その後、RATE10(インパクターが1秒間に約20回前後する)で5分間粉碎を行った。

$$TOS = 0.245 { [IV]n^{-1.47} - [IV]i^{-1.47} }$$

【0091】(7) 耐加水分解性パラメータ(HS)

溶融重合して得られた固有粘度が約0.65dl/g

(試験前；[IV]i)のPETレジンチップを上記6)と同様に冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末にしそれを130°Cで12時間真空乾燥した。加水分解試験はミニカラー装置((株)テクサム技研製TypeMC12.ELB)を用いて行った。上記粉末1gを純水100mlと共に専用ステンレススピーカーに入れてさらに専用の攪拌翼を入れ、密閉系にして、ミニカラー装置にセットし130°Cに加熱、加圧した条件下に6時間攪拌した。試験後のPETをグラスフィルターで濾取し、真空乾燥した後IVを測定し([IV]n)、以下の式により耐加水分解性パラメータ(HS)を求めた。

$$HS = 0.245 { [IV]n^{-1.47} - [IV]i^{-1.47} }$$

【0092】(8) フィルムの製膜

各実施例および比較例において、溶融試験前のPETレジンチップを135°Cで6時間真空乾燥した。その後、押し出し機に供給し、280°Cでシート状に溶融押し出しして、表面温度20°Cに保った金属ロール上で急冷固化し、厚さ1400μmのキャストフィルムを得た。

【0093】次に、このキャストフィルムを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで100°Cに加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に3.5倍延伸して一軸配向PETフィルムを得た。引き続いて、テンターで、120°Cで幅方向に4.0倍に延伸し、フィルム幅長を固定した状態で、260°C、0.5秒間赤外線ヒーターで加熱し、さらに200°Cで23秒間3%の弛緩処理をし、厚さ100μmの二軸配向PETフィルムを得た。

【0094】(9) 回収ペレットの作成

上記方法で得られたPETフィルムを短冊状に裁断し、真空乾燥後、押出機に投入し、温度設定280°Cで溶融樹脂を径5mmのノズルから押し出した後、水で冷却、切断することによって回収ペレットを得た。

【0095】(10) 回収ペレットによるフィルムの製膜

溶融試験前のPETレジンチップと前述の回収ペレットを50:50の重量比で混合し、135°Cで6時間真空乾燥した。その後、押し出し機に供給し、280°Cでシート状に溶融押し出しして、表面温度20°Cに保った金属ロール上で急冷固化し、厚さ1400μmのキャストフィルムを得た。

【0096】次に、このキャストフィルムを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで100°Cに加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に3.5倍延伸して一軸配向PETフィルムを得た。続いて、テンターで、120°Cで幅方向に4.0倍に延伸し、厚さ100μmの二軸配向PETフィルムを得た。

【0097】(11) フィルム熱安定性

得られたフィルムの外観を目視で観察し、ランク分けを行った。

- ◎：着色がない
- ：わずかに着色している
- △：着色している
- ×：著しく着色している

【0098】(12) フィルム耐熱老化性

上記(8)の方法で得られたフィルムを、長さ10cm、幅5cmの試験片に切り出し、試験片をギヤー式熱風乾燥機を用いて200°C、100時間処理した後のフィルムを長さ方向に引っ張ったときの切れやすさにより評価した。

- ：強度が十分高く、切れにくい
- △：強度がやや低下し、少し切れやすい
- ×：強度が低下し、切れやすい

【0099】(13) フィルム耐水性

上記(8)の方法で得られたフィルムを、長さ8cm、幅4cmの試験片に切り出し、試験片を沸水中で5日間煮沸した。煮沸後のフィルムを長さ方向に引っ張ったときの切れやすさから、ランク分けを行った。

- ：強度が十分高く、切れにくい
- △：強度がやや低下し、少し切れやすい
- ×：強度が低下し、切れやすい

【0100】(14) $^1\text{H-NMR}$ 測定

化合物を CDCl_3 または DMSO-d_6 に溶解させ、室温下でVarian GEMINI-200を使って測定した。

【0101】(15) 融点測定

化合物をカバーガラス上にのせ、Yanaco MICRO MELTING POINT APPARATUSを使って1°C/minの昇温速度で測定した。

【0102】(16) 元素分析

リンの分析は、PETレジンチップを湿式分解後、モリブデンブルー比色法により行った。その他の金属は、灰化/酸溶解後、高周波プラズマ発光分析および原子吸光分析により行った。

【0103】(実施例1)

(リン化合物のアルミニウム塩の合成例)

0-Ethyl(1-naphthyl)methylphosphonateのアルミニウム塩(アルミ塩A)の合成

【0104】1. 0-Ethyl(1-naphthyl)methylphosphonateの合成

窒素雰囲気下、亜リン酸トリエチル8.31g(50mmol)と1-クロロメチルナフタレン8.83g(50mmol)の混合物を200°C(外温)でガス($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$)の発生が終わるまで約30分間加熱した。室温まで冷却後、無色の油状液体であるNMPAを10.38g(粗収率75%)得た。

$^1\text{H-NMR}$ CDCl_3 , δ : 1.151(6H, t), 3.641(2H, d), 3.948(4H, m), 7.381-7.579(4H, m), 7.749-7.867(2H, m), 8.088-8.133(1H, d)

2. Sodium[0-ethyl(1-naphthyl)methylphosphonate]の合成

50%水酸化ナトリウム水溶液6.5g(84mmol)とメタノール6.1mlの混合溶液中に0-Ethyl(1-naphthyl)methylphosph

honate 5g(18mmol)のメタノール溶液6.1mlを加え、窒素雰囲気下24時間加熱還流を行った。反応後、反応混合物を冷却しながら濃塩酸6.59g(63mmol)を加え、析出物をろ取、イソプロパノールで洗浄後、ろ液を減圧留去した。得られた残渣を熱イソプロパノールに溶解させ、不溶分をろ取し、イソプロパノールを減圧留去した。残渣を熱n-ヘプタンで洗浄後、イソプロパノールで再結晶し、乾燥してSodium[0-ethyl(1-naphthyl)methylphosphonate]を3.8g(78%)得た。

10 形状：針状結晶

融点：277-281°C(分解)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ) : 0.961(3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.223(2H, d), 3.589(2H, m), 7.365-7.468(4H, m, $J=7\text{Hz}$), 7.651-8.314(3H, m)

【0105】3. 0-Ethyl(1-naphthyl)methylphosphonateのアルミニウム塩(アルミ塩A)の合成

室温で攪拌下のSodium[0-ethyl(1-naphthyl)methylphosphonate]500mg(1.8mmol)の水溶液10mlに硝酸アルミニウム9水和物236mg(0.63mmol)の水溶液5mlを滴下した。

20 1時間攪拌後、析出物をろ取、水洗、乾燥してSodium[0-ethyl(1-naphthyl)methylphosphonate]のアルミニウム塩を420mg得た。

形状：白色粉体

融点：>300°C

【0106】(ポリエステル重合例)攪拌機付きの熱媒循環式2リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、0.25Mpaの加圧下245°Cにて水を系外に留去しながら

30 エステル化反応を120分間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)およびオリゴマーの混合物(以下、BHET混合物という)を得た。このBHET混合物に対して、上述のアルミ塩Aをポリ

エステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.015mol%添加し、窒素雰囲気下常圧にて245°Cで10分間攪拌した。次いで50分間を要して275°Cまで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275°C、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65d lg^{-1} に到達するまでに要した重合時間(AP)を表1に示す。

40 【0107】また、上記の重縮合にて得られたIVが0.65d lg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。このPETレジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

【0108】上記溶融重合で得られたPETレジンチップを用いてフィルムの製膜、回収ペレットの作成、ならびに回収ペレットによるフィルムの製膜を行った。フィルムの熱安定性、耐熱老化性と耐水性を評価した結果を表3に示す。

50 【0109】(比較例1)実施例1と同様の方法によつ

て作成したBHET混合物に対して、触媒としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してアルミニウム原子として0.015mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて245°Cで10分間攪拌した。次いで50分間を要して275°Cまで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275°C、0.1Torrで重縮合反応を行った。200分間以上重合を行ったが、IVが0.65d¹g⁻¹まで到達しなかった。

【0110】(参考例1) 実施例1と同様の方法によって作成したBHET混合物に対して、触媒として三酸化アンチモンの約10g/lのエチレングリコール溶液を酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて245°Cで10分間攪拌した。次いで50分間を要して275°Cまで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げ *

* て0.1Torrとしてさらに275°C、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65d¹g⁻¹に到達するまでに要した重合時間(AP)を表1に示す。三酸化アンチモンとしては、市販のAntimony (III) oxide (ALDRICH CHEMICAL 社製、純度99.999%)を使用した。三酸化アンチモンは、濃度が約10g/lとなるようにエチレングリコールに150°Cで約1時間攪拌して溶解させた溶液を使用した。また、上記の重縮合にて得られたIVが0.65d¹g⁻¹のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。このPETレジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表1および表2に示す。

【0111】

【表1】

	触媒	成分	添加量 (mol%)	重合時間 (分)	試験前IV (d ¹ /g)	酸価 (eq/ton)	DSC		
							T _m	T _{c1}	T _{c2}
実施例1	アルミ塩A	アルミニウムトリスアセチルアセトネート	0.015	137	0.65	1以下	256.9	163.6	185.2
比較例1	アルミニウムトリスアセチルアセトネート	アルミニウムトリスアセチルアセトネート	0.015	200以上	—	—	—	—	—
参考例1	三酸化アンチモン	三酸化アンチモン	0.05	94	0.65	2	257.1	132.7	208.1

【0112】

※20※【表2】

	触媒	成分	添加量 (mol%)	色相			試験結果		
				L値	a値	b値	TS	TOS	HS
実施例1	アルミ塩A	アルミニウムトリスアセチルアセトネート	0.015	66.4	-1.5	2.1	0.13	0.03	0.03
参考例1	三酸化アンチモン	三酸化アンチモン	0.05	58.4	-1.3	2.6	0.23	0.01以下	0.04

【0113】

★ ★ 【表3】

	触媒	成分	添加量 (mol%)	フィルム評価結果		
				フィルム熱安定性	耐熱老化性	フィルム耐水性
実施例1	アルミ塩A	アルミニウムトリスアセチルアセトネート	0.015	◎	○	○

【0114】(評価結果) 表1～3の結果から、本発明のアルミニウム化合物触媒を使用した場合は、固有粘度が実用的な値である0.65d¹g⁻¹になるまでの重縮合時間が十分短く、従って重合活性が高く、得られたポリエステルも色相が良好であって、しかもTSが低くて熱安定性に優れ、また熱酸化安定性、耐加水分解性にも優れ、フィルムの熱安定性、耐熱老化性および耐水性に優れたものになり、フィルム品位に優れるとともに、屑フィルムを再利用したものの品位に優れたものとなると同時に、長期間熱風処理したりあるいは長期間水と接触しても強度低下が少ないことがわかる。

【0115】一方、公知のアルミニウム化合物触媒を使用した場合は重合活性が低く、三酸化アンチモンを使用すると、重合活性は高いが、前述のように異物発生等の問題を避けることはできない。

【0116】

【発明の効果】本発明によれば、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物以外の成分を主成分とし、触媒活性に優れ、熱安定性、熱酸化安定性、耐加水分解性に優

れたポリエステルを与える新規のポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステル、ならびにポリエステルの製造方法が提供される。本発明のポリエステルは、例えば、衣料用繊維、カーテン、カーペット、ふとんわた等に代表されるインテリア・寝装用繊維、タイヤコード、ロープ等に代表される産業資材用繊維、各種織物、各種編物、短纖維不織布、長纖維不織布等の繊維、包装用フィルム、工業用フィルム、光学用フィルム、磁気テープ用フィルム、写真用フィルム、缶ラミネート用フィルム、コンテンサ用フィルム、熱収縮フィルム、ガスバリアフィルム、白色フィルム、易カットフィルム等のフィルム、非耐熱延伸ボトル、耐熱延伸ボトル、ダイレクトブローボトル、ガスバリアボトル、耐圧ボトル、耐熱圧ボトル等の中空成形体、A-PETやC-PET等のシート、ガラス繊維強化ポリエステル、エラストマー等に代表されるエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 森山 賀夫
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
(72)発明者 形舞 祥一
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 4J029 AA02 AA03 AC01 AC02 AD01
AD06 BA02 BA03 BA05 BA08
BA09 BB05A BB10A BD03A
BD04A BD07A BF09 BF18
BH02 CA02 CB03A CB06A
CB10A CC05A CD03 CD07
CF08 CF15 CH02 DB13 EA02
EA05 EG02 EG07 EG09 JC571
JD05 JF221 KB05

THIS PAGE BLANK (USPTO)